Aus dem chemischen Institut der Universität
Breslau.

Ueber die Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit α-Picolin und αγ-Lutidin.

Inaugural-Dissertation,

welche,

nebst den beigefügten Thesen,

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Dienstag, den 8. Juli 1902, 12 Uhr mittags

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Reinhold Knick.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Siegfried Samelson,**

Herr cand. phil. **Karl Löffler.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Seinem lieben Lehrer

Herrn Privatdocenten

Dr. Walter Herz

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Wintersemester 1901/02 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben, sowie für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

fühle ich mich für so viele wertvolle Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

In der Geschichte der deutschen Naturwissenschaft spielt bekanntlich die Zeit zu Ende des achtzehnten bis ziemlich tief in die ersten Jahrzehnte des neunzehnten Jahrhunderts hinein, abgesehen von einzelnen hervorragenden Erscheinungen, eine überaus klägliche Rolle. Aehnlich einem hochbegabten, aber unreifer Schwärmerei hingegebenen Jünglinge, noch taumelnd vom ästhetischen Trunk aus dem Zauberborn seiner grossen Litteraturepoche, zeigte der deutsche Geist sich einer klaren, nüchternen, jedoch auf sichere Erfahrung gestützten Naturerkenntnis gänzlich abhold und zog es vor, den in der Naturforschung einzig sicheren Pfad der Erfahrung mit poetisch-philosophischen Reflexionen zu vertauschen. Die Hegel-Schellingsche logisch-ästhetische Naturbetrachtung, die die Wirklichkeit mit absoluten Begriffen zu erschöpfen dachte, beherrschte damals vollständig die Katheder, die Spekulation verdrängte die Induktion aus dem Laboratorium, und auf den experimentellen Physiker und Chemiker sahen die Philosophen des „reinen Denkens“ mitleidig wie auf einen Banausen herab. Eine Frucht dieses allbezwingenden „reinen Denkens“, die zu beseitigen der späteren Naturforschung noch viele Mühe machte, war die Lehre von der Lebenskraft (vis vitalis), die allerdings nichts weiter wie eine Neubelebung der bekannten, im Mittelalter so häufig zur Erklärung der Lebensvorgänge herangezogenen „Lebensgeister“ war.

„Die belebten Wesen böten eine Menge von Erscheinungen dar, zu denen die tote Natur kein Seitenstück zeige; man könne so viele Lebensvorgänge nicht erklären, ja nicht einmal hoffen, dass dies je gelingen werde; die chemischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper könne man im Labora-

torium nicht nachahmen, geschweige ein Baumblatt machen; die Zweckmässigkeit der organischen Natur endlich sei gar zu wunderbar. Das alles könne nicht mit rechten Dingen zugehen, d. h. auf physikalisch-chemische Kräfte zurückgeführt werden, und da es doch notwendig erklärt werden müsse, so bleibe nichts übrig, als es einem spiritus rector des Lebens, der Lebenskraft, zuzuschreiben.“ So philosophierten die Vitalisten. Dass ihnen hierbei das Unstatthafte einer Kraft entging, die an kein bestimmtes Substrat geknüpft ist und auf keinen bestimmten Punkt wirkt, die Billionen von Molekeln aufs Mannigfachste verschiebt und doch eine sein soll, die zur Materie hinzugefügt und wieder davon getrennt, die ohne Gegenwirkung vernichtet und ohne Stoffverbrauch vermehrt werden kann, befremdet uns heute über alle Massen. Was sie sich vollends unter einer Kraft dachten, die nach einer ihr vorschwebenden Idee den Organismus erzeuge, entwickele und vorkommenden Falles ausbessere und eine vollendete Kenntnis der Physik nnd Chemie besitze, Attribute, die doch nur einem mit Bewusstsein handelnden, persönlichen Wesen zukommen können, möchte schwer zu sagen sein.

Die moderne Naturwissenschaft stellte sich in schärfsten Gegensatz zu der Lehre von der Lebenskraft und verwarf sie mit der grössten Entschiedenheit: „Es kommen in den Organismen den Stoffteilchen keine neuen Kräfte zu, keine Kräfte, welche den Namen von Lebenskräften verdienen. Die Scheidung zwischen der sogenannten organischen und der unorganischen Natur ist eine ganz willkürliche. Diejenigen, welche sie aufrecht zu erhalten streben, welche die Irrlehre von der Lebenskraft predigen, unter welcher Form, welcher täuschenden Verkleidung es auch sei, solche Köpfe sind, mögen sie sich dessen für versichert halten, nie bis an die Grenzen unseres Denkens vorgedrungen“[1]). Wenn wir auch noch so weit davon entfernt sein mögen, die Lebens-

[1]) Du Bois-Reymond, Vorrede zu den „Untersuchungen über tierische Elektricität.“

vorgänge ohne Rest auf die Grundgesetze der Physik und Chemie zurückführen zu können, so bleibt es doch als das Prinzip und die Aufgabe der Naturwissenschaft bestehen, die Welt der Erscheinungen aus physischen Ursachen zu erklären. Psychische Einwirkungen anzunehmen, Thätigkeiten einer Lebenskraft zu postulieren, die etwas anderes wäre als eine Kombination schon bekannter oder noch zu findender physikalischer und chemischer Kräfte, heisst naturwissenschaftlich gar keine Erklärung abgeben, heisst vielmehr die wissènschaftliche Forschung auf dem Polster von Scheinerklärungen durch Wörter zur Ruhe bringen.

Die Lebenskraft, dieses Gespenst, dem die Naturwissenschaft des 19. Jahrhunderts[1]) den Garaus machte, weil es den Weg zur klaren Forschung versperrte, beginnt allerdings in der heutigen Zeit noch einmal zu spuken und feiert im Neovitalismus seine Auferstehung. Ob nun neuere Physiologen und Biologen, die die Heranziehung der Lebenskraft zur Erklärung der Lebensvorgänge für unerlässlich halten, mit Recht oder Unrecht diese alte Fronburg der Mystik wieder aufgeführt haben, sei jedoch hier ganz dahingestellt; eine Naturwissenschaft jedenfalls, die Chemie, in deren Leben einst die Lebenskraft einebedeutende Rolle spielte, hat sich ihrer längst schon begeben und wird auch weiterhin zu ihrem eigenen Nutz und Frommen die Lösung ihrer Probleme ohne die Mitwirkung dieses antinaturwissenschaftlichen Prinzips zu verfolgen und durchzuführen suchen.

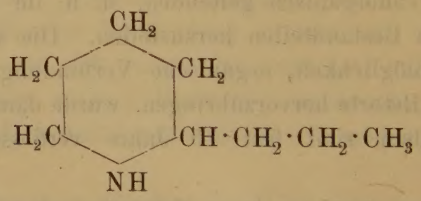
Aus der chemischen Sphäre ist die Lebenskraft für immer verbannt, seit es Wöhler im Jahre 1828 gelang, den ersten organischen Körper, den Harnstoff, synthetisch aus damals für anorganisch geltenden, d. h. im Laboratorium darstellbaren Bestandteilen herzustellen. Die alte Annahme von der Unmöglichkeit, organische Verbindungen im Tiegel und in der Retorte hervorzubringen, wurde damit völlig hinfällig. Seitdem sind fast 75 Jahre verflossen. Wöhlers

---

[1]) Schwann, Schleiden, Lotze, Helmholtz und besonders E. Du Bois-Reymond.

That ist nicht das einzige Kind der organischen Synthese geblieben. Tausend andere sind dem Mutterschosse der immer mächtiger sich entwickelnden und sich ausbreitenden organischen Chemie entsprossen, tausend andere haben immer wieder von neuem die Einheit der Naturkräfte dargelegt und mit dem Postulate einer chemisch thätigeu Lebenskraft ein für alle Mal aufgeräumt. Unter den bedeutendsten derartigen Arbeiten nenne ich die Synthese der Essigsäure der Ameisensäure, der Farbstoffe, der Alkaloide und Glucosen wie sie durch Kolbe, Berthelot, v. Baeyer, Graebe, Liebermann, Ladenburg, O. und E. Fischer in die Wege geleitet wurden.

Berechtigtes Aufsehen erregte unter diesen in neuerer Zeit die Synthese des Coniins, des ersten Alkaloids, dessen Aufbau von den Elementen aus[1]) gelang, und dessen Synthese für diesen Teil der organischen Chemie ebenso fruchtbar geworden ist wie seiner Zeit die Synthese des Harnstoffs für die gesamte organische Chemie. Noch vor 25 Jahren standen die berühmtesten Forscher vor diesen Pflanzenbasen mit derselben Ratlosigkeit, mit der wir heut z. B. den Eiweiskörpern gegenüberstehen. Wusste man ja ursprünglich über die Alkaloide kaum mehr, als dass sie Stickstoff enthielten, alkalischen Charakter zeigten und furchtbar giftig waren, und erst Hofmann gelang es, im Jahre 1881 die richtige Zusammensetzung des Coniins zu ermitteln. Ladenburg erkannte dasselbe als Propylpiperidin, und im Jahre 1886 gelang es ihm[2]), aus α-Allylpyridin durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol ein α-Normalpropylpiperidin dar zustellen, das sich identisch mit inaktivem Coniin

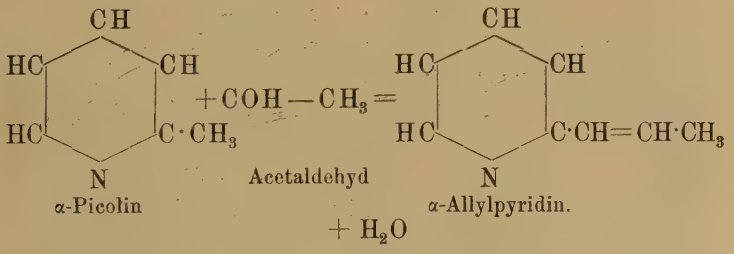


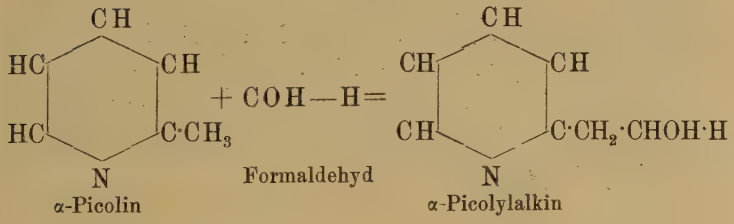
[1]) Ber. XXII, 1403.
[2]) Ber. XIX, 2578.

erwies. Durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes erhielt Ladenburg das Rechts-Coniin, das vollständig mit dem in der Natur vorkommenden Körper übereinstimmte. Das Links-Coniin gewann er aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes.

Das zur Synthese des Coniins notwendige α-Allylpyridin stellte Ladenburg[1]) durch Einwirkung von α-Picolin auf Paraldehyd dar, also durch Ausdehnung einer Methode auf die Pyridinreihe, welche in der Chinolinreihe von Jacobsen und Reimer[2]) entdeckt und namentlich durch v. Miller[3]) verwertet worden war.

Die Condensation einer Pyridin- und Chinolinbase mit einem Aldehyd kann in zweifacher Weise, mit und ohne Wasserabspaltung (Aldehyd- und Aldolcondensation) stattfinden. Typische Beispiele für diese beiden Fälle bezeichnen das oben schon genannte α-Allylpyridin und das ebenfalls von Ladenburg[4]) dargestellte α-Picolyl-Alkin.





[1]) Ber. XIX, 2578.
[2]) Ber. XVI, 1086, 2606.
[3]) Ber. XVIII, 3402.
[4]) Ber. XXII. 2583 XXIV, 1620.

Die letzteren ohne Wasseraustritt entstehenden Basen werden nach Ladenburgs[1]) Vorschlag Alkine genannt; die ersteren, namentlich diejenigen, zu deren Bildung ein aromatischer Aldehyd verwendet wird, heissen nach dem von Baurath[2]) zuerst dargestellten α-Stilbazol Stilbazole. Das Entstehen der einen oder der anderen von beiden Verbindungen ist einmal abhängig von den Bedingungen, unter denen man die Körper auf einander einwirken lässt, anderseits auch abhängig von der von Bach[3]) betonten ausgesprochenen Neigung mancher Aldehyde, mit Pyridinbasen vorwiegend die Aldehydcondensation einzugehen, die Aldolcondensation aber nicht, und umgekehrt.

Solcher Umsetzungen sind jedoch nur alkylierte Derivate fähig; nur die Wasserstoffatome der Seitenkette, nicht die des Kernes haben an der Reaktion einen Anteil. (Eine Ausmahme von dieser Regel wird später noch berührt werden.) Diese Thatsache stellten Jacobsen und Reimer fest, indem sie nachwiesen, dass das durch Erhitzen von Benzaldehyd und Theerchinolin gebildete Benzylidenchinaldin nur durch die Anwesenheit von Chinaldin bedingt sei. Jedoch ist es bei diesen alkylierten Pyridin- und Chinolinbasen durchaus nicht gleichgültig, in welcher Stellung sich die Alkylgruppe befindet. Die α-Stellung ist in beiden Reihen die bevorzugteste. So sind eine grosse Anzahl von Aldehyden mit α-Homologen des Pyridins und Chinolins condensiert worden. Jedoch ist die Reaktionsfähigkeit bei beiden Basengruppen verschieden. Die Pyridinbasen vereinigen sich im allgemeinen weit schwieriger mit Aldehyden; und während z. B. α-Picolin[4]) immer nur mit 1 Mol. Aldehyd reagiert, ist es durch Arbeiten von Koenigs[5]) erwiesen, dass beim Chinaldin z. B. bis 3 Mol. Formaldehyd in die α-ständige Methyl-

---

[1]) Ber. XIV, 2406.
[2]) Ber. XX, 2179. XXI, 818.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[4]) Vergl. das Ende des theoretischen Teiles.
[5]) Ber. XXXII. 223, 3599. XXXIV, 4322.

gruppe eingeführt werden können. Die 3 Wasserstoffatome des Methyls liessen sich nach einander durch Methylol ($CH_2 \cdot OH$) vertreten unter Bildung der Condensationsprodukte:

C_9H_6N	C_9H_6N	C_9H_6N
$\dot{C}H_2 \cdot CH_2 . OH$	$CH(CH_2 \cdot OH)_2$	$C(CH_2 \cdot OH)_3$

welche Koenigs als Mono-, Di- und Tri- Methylol-Chinaldin bezeichnet. Im Benzylchinaldin $\begin{matrix} C_9H_6N \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ konnten die beiden Wasserstoffatome der mit dem Chinolinrest direkt verknüpften Methylengruppe durch Methylol vertreten werden, und dabei resultierten die Verbindungen:

C_9H_6N	C_9H_6N
$\dot{C}H(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	$\dot{C}(CH_2OH)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

das Monomethylol- und das Dimethlylol- Benzylchinaldin.

Eine in der β-Stellung des Pyridin- und Chinolinkernes befindliche Methylgruppe zeigt nun absolut nicht die Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber, die für die α-Homologen charakteristisch ist. Alle Versuche β-Methylpyridin[1]) oder das schwerer zugängliche β-Methylchinolin[2]) mit Formaldehyd, Paraldehyd, Chloral und Benzaldehyd zu condensieren, führten zu negativen Resultaten. Immer konnte die Hauptmenge der angewendeten Base unverändert wiedergewonnen werden.

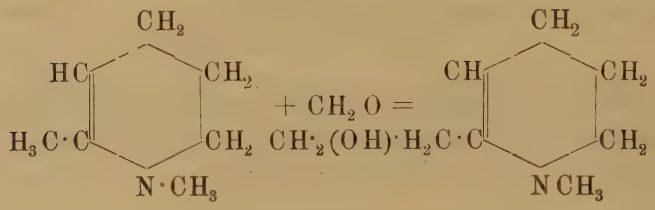
Seltsamerweise scheint jedoch in der Piperidinreihe ein Fall zu bestehen, wo ein Aldehyd sich in die β-Stellung des Piperidinkernes einlagert. Obgleich derselbe nicht direkt

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 45,32. Ber. XXIV, 1676.
[2]) Ber. XXXIV, 4330.

mit den übrigen hierher gehörigen Aldehydcondensationen vergleichbar ist, da die Anlagerung des Aldehydes hierbei nicht in der Alkylgruppe, sondern im Kern stattfindet, will ich doch der in mehrfacher Hinsicht interessanten, dabei auftretenden Erscheinungen wegen kurz darauf eingehen.

Im Jahre 1892 hatte Lipp[1]) durch Einwirkung von Methylamin auf Brombutylmethylketon N-Methyl-α-Pipecoleïn erhalten, dessen Reaktion mit Formaldehyd er folgendermassen formulierte:



d. h. er nahm an, dass der Formaldehyd sich an das in α-Stellung befindliche Methyl der Base anlagere, ähnlich wie es für das α-Picolin durch eine sehr grosse Anzahl von Versuchen nachgewiesen ist. Allein erstens ist die Analogie zwischen den beiden in Rede stehenden Basen keine durchgreifende; und dann war es auffallend, dass die Reaktion bei der hydrierten Base wesentlich leichter und bei weit niederer Temperatur verlief als bei der Pyridinbase, während man doch a priori das Entgegengesetzte erwarten sollte, da weder bei dem α-Pipecolin noch bei dem N-Methyl-α-Pipecolin eine Anlagerung von Formaldehyd stattfindet.

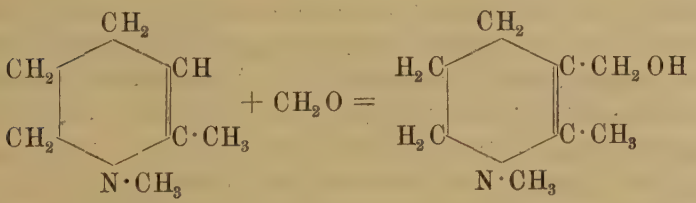
Dieser Zweifel an der Richtigkeit der Lipp'schen Deutung der Reaktion erhielt weitere Bekräftigung durch sein vergebliches Bemühen, durch Addition von 2 H-Atomen eine mit dem von Ladenburg[2]) schon dargestellten N-Methyl-α-Pipecolylalkin identische Base zu finden. Er erhielt eine

---

[1]) Ber XXV, 2197.
[2]) Ber. XXII, 2583.

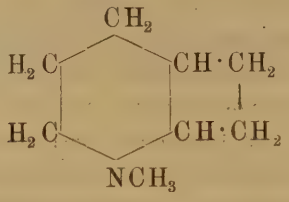
Base mit wesentlich anderen Eigenschaften, für welche Ladenburg später genau nachwies, dass sie isomer mit dem von ihm dargestellten N-Methyl-α-Pipecolylalkin sei. Ladenburg glaubte zunächst, einen Fall von Stereoisomerie vor sich zu haben, und versuchte daher, den einen Körper durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Natriumamylat in den anderen umzuwandeln; aber alle diese Versuche erwiesen sich als vergeblich, was entschieden gegen die Annahme einer Stereoisomerie sprach. Die Möglichkeit der Structurisomerie musste also in Betracht gezogen werden, und es blieb nichts übrig, als durch Abbau der Lippschen Base und Umwandlung in eine bekannte Pyridinbase mit feststehender Structur die Constitution der Lippschen Verbindung definitiv nachzuweisen.

War die Lippsche Auffassung richtig, so musste durch Abspaltung von Wasser, Anlagerung von 2 H-Atomen, Entmethylierung der Base und Umwandlung der sekundären Base in die Pyridinbase α-Aethylpyridin entstehen. Die so erhaltene Base erwies sich aber als total verschieden von α-Aethylpyridin, dagegen zeigte sie die grösste Aehnlichkeit mit β-Aethylpyridin. Die Identität mit β-Aethylpyridin wurde vollends bewiesen durch den Nachweis der krystallographischen Gleichheit der Platinsalze und durch die Oxydation der Base zu Nikotinsäure. Aus diesen Versuchen folgerte Ladenburg[1]) nun eine ganz andere Auffassung über die Anlagerung von Formaldehyd an N-Methyl-α-Pipecolein, als sie von Lipp geltend gemacht worden war.

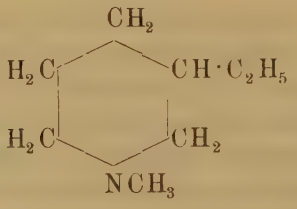


[1]) Ann. 301, 117.

Das so entstandene N-Methyl-α-Pipecoleïn-β-Alkin liefert durch Addition von 2 H-Atomen die entsprechende Pipecolinbase, die bei der Wasserabspaltung durch innere Condensation der in Orthostellung befindlichen Seitenketten N-Methyl-αβ-Aethylenpiperidin



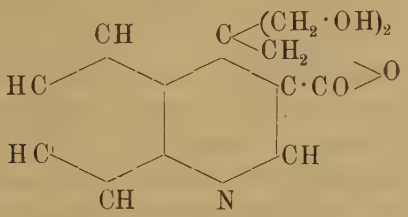
und durch längeres Behandeln mit Zinn und Salzsäure N-Methyl-β-Aethylpiperidin



liefert.

Diese nicht gerade naheliegende und auch nicht endgültig bewiesene Auffassung bleibt jedoch vorläufig die einzige, welche eine Erklärung der bisher völlig unaufgeklärten Isomerie in der Piperidinreihe gestattet. Ausserdem stellt die Reaktion des Formaldehyds auf N-Methyl-α-Pipecoleïn in der Ladenburg'schen Auffassung das einzige bisher bekannte und in dreifacher Hinsicht bedeutungsvolle Beispiel dafür dar, dass der Aldehyd nicht mit dem Wasserstoffatom der Alkylgruppe, sondern mit dem des Kernes zusammentritt, dass eine Piperidin- (tetrahydrierte) Base sich mit einem Aldehyd condensiert, und dass die Anlagerung des Aldehydes in der β-Stellung erfolgt.

Von den γ-Homologen lässt sich das Lepidin (γ-Methylchinolin) im Gegensatz zum γ-Picolin leicht condensieren mit Benzaldehyd[1]), Chloral[2]), o- und p-Oxy- und m-Nitrobenzaldehyd[3]). Ja ähnlich wie beim Chinaldin ist es auch hier Koenigs[4]) gelungen, Condensationsprodukte von Lepidin mit 2 Mol. Formaldehyd, von Benzyllepidin mit 1 Mol. Formaldehyd, und, bei Gegenwart einer Carboxylgruppe in β-Stellung, sogar mit 3 Mol. Formaldehyd, unter Bildung des Lactons der Trimethylol-Homonicotinsäure



darzustellen.

Vom γ-Picolin und anderen γ-Homologen[5]) des Pyridins sind keine Condensationsprodukte mit Aldehyden und den ähnlich wirkenden Säureanhydriden bekannt. Zwar geben Jacobsen und Reimer [6])an, dass sie bei Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf Rohpicolin zwei verschiedene, Pyrophtalone genannte Körper erhalten haben, was sie zur Annahme verleitet, dass das γ-Homologe mit jenem der α-Reihe die Fähigkeit teilt, Condensationsprodukte zu liefern mit Carbonylverbindungen, eine Annahme, für die sie bisher keine experimentelle Bestätigung erbracht haben. Höchst wahrscheinlich ist die Entstehung des zweiten Pyrophtalons durch die Anwesenheit eines Lutidins im Rohpicolin bedingt.

---

[1]) Ber. XVIII, 1646.
[2]) Ber. XVIII, 3405.
[3]) Ber. XXI, 1425.
[4]) Ber. XXXI, 2364. XXXIV, 4336
[5]) Vergl. das Ende der nächsten Seite.
[6]) Ber. XVI, 2606.

Bachér[1]), Engels[2]) und ich, welche die Einwirkung von Benzaldehyd, Formaldehyd uud p-Nitrobenzaldehyd auf α γ-Lutidin studierten, konnten feststellen, dass immer nur eine der beiden vorhandenen Methylgruppen (wahrscheinlich nur die α-Gruppe) mit dem Aldehyd in Reaction getreten war.

Bevor ich im folgenden die Condensationsprodukte von α γ-Lutidin mit p-Nitrobenzaldehyd beschreibe, gebe ich vorher die Resultate an, die ich bei der Aldolcondensation von α-Picolin mit demselben Aldehyd erhielt.

Nach Niederschrift dieser Arbeit veröffentlichte W. Koenigs (Ber. 35, 1343, 1349.) die ersten Resultate einer von ihm begonnenen Untersuchung über die Condensation des Formaldehyds mit α-Picolin und γ-Methyl-β-Aethylpyridini wonach es ihm, ähnlich wie beim Chinaldin und Lepidin gelungen zu sein scheint, auch bei analogen Pyridinderivaten mehrere Mol. Formaldehyd in die α- und γ-ständige Methylgruppe einzuführen.

[1]) Inaug. Diss. Kiel 1889.
[2]) Inaug. Diss. Breslau 1900.

Ueber p-Nitrophenyl-α-Picolylalkin.

Zur Herstellung des Alkins verwendete ich ein α-Picolin, welches aus dem käuflichen Rohprodukte durch fraktionierte Destillation gewonnen wurde, und dessen Siedepunkt zwischen 128—132° lag. Der p-Nitrobenzaldehyd hatte den Schmelzpunkt 105°.

Molekulare Mengen von Base und Aldehyd, 6 g p- Nitrobenzaldehyd und 5 g α-Picolin wurden mit 6 g Wasser im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 135—140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Das krystallinische, durch Schmieren tief braun gefärbte Reaktionsprodukt, das stark nach α-Picolin roch, wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aufgenommen, von den Schmieren und dem unverändert gebliebenen, ungelösten Aldehyd abfiltriert, und das Filtrat zur gänzlichen Entfernung des Aldehydes mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die braunrote Lösung wurde durch Kochen mit Tierkohle etwas entfärbt und daraus durch Kali die Base abgeschieden. Zuerst entstand nur eine stark milchige Trübung. Dann bei längerem Stehen ballte sich die abgeschiedene Base allmählich zu schmutzigbraunen Klümpchen zusammen, die abfiltriert, von dem noch anhaftenden Picolin durch häufiges Auswaschen mit Wasser befreit und nochmals in sehr verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Aus dieser nach dem Kochen mit Tierkohle nur noch schwach gelb gefärbten Lösung fiel die Base durch Kali als gelber flockiger Niederschlag aus, den ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol in schönen gelblich weissen

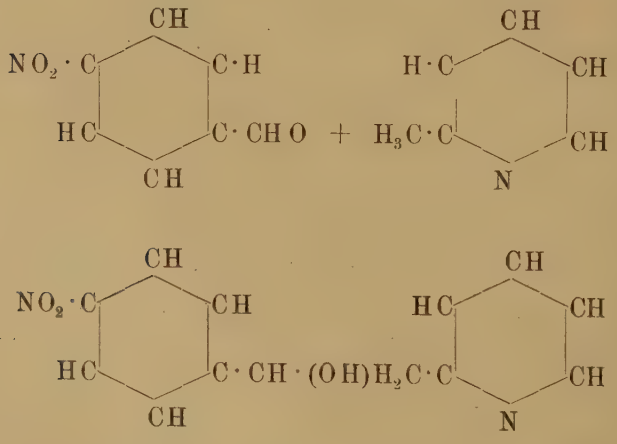
Blättchen erhielt. Nach gründlichem Trocknen im Trockenschrank und Exsiccator hatte der Körper den Schmelzpunkt 164—165°. Die Analyse ergab folgende Werte: Ich erhielt aus

I. 0,1426g Substanz 0,3331g CO_2 und 0,0659g H_2O
II. 0,1758g Substanz 0,4115g CO_2 und 0,0810g H_2O
III. 0,1409g Subst. 14,6 ccm N bei 21° C und 745,8 mm.

Für die Formel $C_{13}H_{12}N_2O_3$ Mol. Gew. = 244

Berechnet:	Gefunden.		
	I	II	III
C % 64,0	63,7	63,8	—
H % 4,9	5,1	5,15	—
N % 11,5	—	—	11,8

Die so erhaltene Base stellt das p-Nitrophenyl-α-Picolylalkin dar. Ihre Bildung verläuft nach der Gleichung:



Die Base ist in kaltem wie in warmem Wasser so gut wie unlöslich; in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Unlöslich ist sie ferner in Ligroin und Aether, etwas löslich in kochendem Benzol und Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit concen-

trierter Schwefelsäure giebt sie eine braune Lösung, die bei längerem Stehen sich grün färbt. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Beim Stehen an der Luft wird sie dunkelgelb und schwach braun.

Die Ausbeute ist bei der angegebenen Temperatur (135—140°) die beste, nahezu 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion tritt schon bei 100° ein, jedoch trotz sehr langen Erhitzens erhielt ich nur geringe Mengen des Condensationsproduktes. Bei höherer Temperatur erhielt ich sehr viele Schmieren und auch von 160° an, namentlich bei Zusatz von wenig Wasser, nicht mehr das Alkin, sondern in überwiegender Menge das von K. Feist[1]) schon dargestellte und charakterisierte p-Nitrostilbazol.

Salzsaures p-Nitrophenyl-α-Picolylalkin.

$C_{13}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl$. Mol. Gew.=280,5.

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Auflösen der Base in heissem Alkohol und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in schwachgelben Blättchen aus, die nochmals aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, dagegen unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 215°.

Analyse für $C_{13}H_{13}N_2O_3Cl$

0,1693 g Substanz ergaben 0,3445 g CO_2 und 0,0724 g H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
%	C 55,6	55,5
%	H 4,6	4,8

Platindoppelsalz.

$(C_{13}H_{12}N_2O_3HCl)_2PtCl_4$. Mol. Gew.=898.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Platinchlorid versetzt. Aus der heissen Lösung krystallisierte

[1]) Ber. XXXIV. 464.

das Platindoppelsalz in rotgelben Blättchen aus, die unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser sind und bei 203° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1554 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0336 g Pt.

Berechnet für die obige Formel:	Gefunden:
% Pt 21,8	21,6.

Golddoppelsalz.

$(C_{13}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$. Mol. Gew.=584.

Das Golddoppelsalz fällt aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Base auf Zusatz von Goldchorid als gelber amorpher Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren konnte es nicht gereinigt werden, da es sich in heissem Alkohol und heissem Wasser bald zersetzte, weshalb ich den Niederschlag auf dem Saugfilter mit Alkohol und Wasser tüchtig auswusch und dann analysierte. Das Salz schmilzt bei 105°, bräunt sich aber vorher schon stark.

Analyse: Goldbestimmung.

Aus 0,2340 g Substanz erhielt ich 0,0788 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
33,8 % Au.	33,7.

Das Pikrat.

$C_{13}H_{12}N_2O_3 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Mol. Gew.=473.

Das Pikrat fällt sofort aus beim Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base. Es krystallisiert sehr hübsch in goldgelben Nädelchen aus heissem Wasser. Schmelzpunkt 182°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1459 g Subst. ergaben 19,2 ccm N bei 20° C und 756 mm.

Berechnet:	Gefunden:
14,9. % N.	15,1.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{13}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Mol.Gew.=551,5.

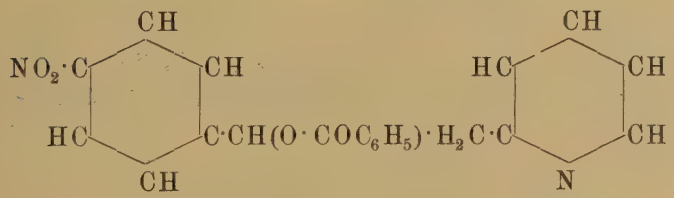
Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde in der Wärme mit Mercurichlorid versetzt. Beim Erkalten schied sich dann das Quecksilberdoppelsalz in langen gelben Nadeln aus, die aus Wasser nochmals umkrystallisiert wurden. In Alkohol ist es ziemlich löslich, in Aether und kaltem Wasser unlöslich. Bei 128° beginnt es langsam zu sintern, es schwärtzt sich allmählich und zersetzt sich bei 169°.

0,1953 g Subst. lieferten 0,0818 g Hg S.

Berechnet:	Gefunden:
% Hg 36,3	36,0.

Aus der salzsauren Lösung der Base entstehen ferner mit Rhodankalium eine rosafarbene Fällung, mit Ferrocyankalium und Kaliumbichromat schmutzig grüne und gelbe Fällungen; dagegen fallen mit Eisenchlorid, Chlorbarium und Kupfersulfat keine Niederschläge.

Das Benzoat des p-Nitrophenyl-α-Picolylalkins.



Mol. Gew.=348.

Der Alkinkörper enthält, wie aus seiner Constitutionsformel ersichtlich ist, eine Alkoholgruppe, welche esterifiziert werden kann. Ich stellte den Benzoylester des Alkins auf folgende Weise dar:

Die Base wurde in Chloroform gelöst und im Scheidetrichter unter tüchtigem Schütteln solange mit Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit nach Benzoylchlorid roch und schwach alkalisch reagierte. Zuerst schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich das in Chloroform unlösliche salzsaure Salz des gebildeten Benzoates darstellte. Ein Zusatz von Natronlauge bewirkte eine Zerlegung desselben, und das gebildete Benzoat löste sich im überschüssigen Chloroform auf. Nachdem ich das Ganze mehrere Stunden stehen gelassen hatte, wobei ich von Zeit zu Zeit tüchtig umschüttelte, wurde die Chloroformschicht, welche stark nach Benzoylchlorid roch, abgelassen, das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierte aus der Lösung das Benzoat in weissen Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper glatt zwischen 192—193°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1604 g Substanz lieferten 0,4045 g CO_2 und 0,0655 g H_2O
0,1835 g „ „ 13,5 ccm N bei 19°C. und 748 mm

	Berechnet.	Gefunden.
% C	69,0	68,8.
% H	4,6	4,5.
% N	8,0	8,4.

Der Ester ist in Wasser, Benzol und Aether unlöslich, löslich jedoch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol.

Platindoppelsalz.

$(C_{20}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Mol. Gew.-1106.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Versetzen einer salzsauren Lösung des Esters mit Platinchloridlösung als gelbroter amorpher Niederschlag. Umkrystallisieren lässt es sich nur aus concentrierter Chlorwasserstoffsäure. Aus der

heissen Lösung krystallisiert es beim Erkalten in schönen mikroskopisch kleinen gelbroten Nadeln aus, die sich bei 229° zersetzen. In Alkohol, Aether und Wasser ist es nicht löslich.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1986g Substanz ergaben 0,0347g Pt.

Berechnet.	Gefunden.
% Pt. 17,6	17,4.

Ueber p-Amidophenyl-α-Picolylalkin.

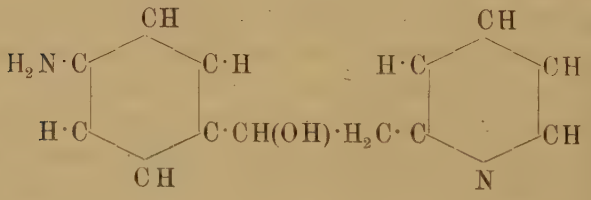
Ebenso wie es Schuftan[1]), Roth[2]) und Castner[3]) gelungen war, die von ihnen dargestellten Nitroverbindungen bei Anwendung schwächerer Reduktionsmittel in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen, war es mir möglich, unter Anwendung von Eisen und Salzsäure meinen Nitrokörper zur entsprechenden Amidobase zu reduzieren.

10g der Nitrobase wurden in einem Kolben in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung 40g Eisen hinzugefügt. Nach und nach brachte ich in kleinen Portionen unter Umschütteln und unter gleichzeitiger Kühlung concentrierte Salzsäure hinzu. Im Anfange erwärmte sich das Ganze sehr stark, und die Reaktion wurde sehr heftig; nach einiger Zeit jedoch liess die Einwirkung merklich nach, und ich erwärmte, um das Metall völlig zu lösen, noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Beim langsamen Erkalten krystallisierten schöne rotgelbe Schüppchen aus, welche ein starkes Lichtbrechungsvermögen zeigten. Sie stellten wahrscheinlich das Eisendoppelsalz der gebildeten Amidobase dar. In viel Wasser lösten sich die Krystalle.

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Die saure Lösung wurde nun mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, dadurch fiel sowohl die Base wie das Eisenhydroxyd aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und mehrmals am Rückflusskühler mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Aether ausgezogen. Nachdem der Aether abgedampft war, schied ich die Base aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz als dunkelroten flockigen Niederschlag ab, dessen Reinigung ich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol erzielte. Sie bildet wenig hübsch ausgebildete gelbe Blättchen, die beim Stehen an der Luft sich sehr schnell oxydieren und dunkelrot werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135°. In kaltem Wasser ist die Base unlöslich, ebenso in heissem Wasser; bei längerem Kochen zersetzt sie sich unter starker Schwärzung. In Aether, Ligroin, Benzol, Aceton löst sie sich nicht, sehr leicht ist sie hingegen löslich in Alkohol und Chloroform. Aus 10g des Nitrokörpers hielt ich 3g reines p-Amidophenyl-α-Picolylalkin, dessen Constitutionsformel die folgende ist:



Mol. Gew. = 214.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,1686g Substanz ergaben 0,4484g CO_2 und 0,0987g H_2O

II. 0.1361g „ „ 0,3619g CO_2 und 0,0819g H_2O.

III. 0,1285g Substanz lieferten 15,05 ccm N bei 18° C. und 752 mm.

Berechnet.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
% C 72,9	72,5	72,5.	—
% H 6,5	6,5	6,7.	—
% N 13,1	—	—	13,4

Das salzsaure Salz des p-Amidophenyl-α-Picolyl-alkins.

Dasselbe wird erhalten durch Auflösen der Base in stark verdünnter heisser Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert es in prächtig flimmernden gelben Nädelchen aus, die sich an der Luft langsam rot färben. Bei 190° zersetzt sich das Salz. Es ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich.

0,1755 g Substanz lieferten 0,3998 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.
0,1465 g „ „ 14,3 ccm. N bei 17° C. und 745,5 mm.

$C_{13}H_{14}N_2O.HCl$.

Mol. Gew. = 250,5.

Berechnet für diese Formel.	Gefunden.
% C 62,3	62,1
% H 5,9	5,5
% N 11,2	11,3

Platindoppelsalz.

$(C_{13}H_{14}N_2O\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$.

Mol. Gew.-838.

Das Platindoppelsalz fällt beim Zusammenbringen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung als rotgelber, amorpher Niederschlag, der unlöslich in Alkohol, in kaltem wie in heissem Wasser und auch in concentrierter Salzsäure ist, so dass er durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnte. Da das Salz jedoch aus reinen Materialien dargestellt worden war, so war es nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser analysenrein. Es zersetzt sich bei 195°.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1821g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0422g Pt.

Berechnet.	Gefunden.
% Pt 23,3	23,2.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{13}H_{14}N_2O \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Mol. Gew.=521,5.

Es entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid. Aus der heissen, wässerigen Lösung krystallisiert es beim Abkühlen in braungelben Blättchen aus. Bei 171° beginnt es zu sintern, bei weiterem Erhitzen verkohlt es. In Alkohol ist es leicht löslich.

0,1923g Substanz ergaben 0,0853g HgS,

Berechnet.	Gefunden.
% Hg 38,35	38,1

Das Pikrat.

$C_{13}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Mol. Gew.-443.

Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde eine alkoholische Pikrinsäurelösung hinzugefügt; nach einiger Zeit schied sich das Pikrat in kleinen Schüppchen ab. Aus heisser wässeriger Lösung krystallisierte es in dunkelgelben sternförmig gruppierten Nadeln aus, welche bei 198° schmelzen und bei 202° sich schon zersetzen.

Analyse: N-Bestimmung.

0,1471 g Substanz lieferten 20,3 ccm N bei 17° C. und 752,3 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N. 15.8.	15,9.

Versuch zur Reduktion des p-Amidophenyl-α-Picolyl-alkins mittelst Natrium und Alkohol.

Die Amidobase wurde nach Ladenburgs [1]) Methode der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen, zum Reduktionsinhalt des Kolbens viel Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Er ging stark basisch über und roch intensiv nach Pipecolin. Den Rückstand im Kolben sättigte ich mit Kali ab, wobei sich ein schmutzig brauner Körper abschied, der in Aether aufgenommen wurde. Von den vom Aether nicht gelösten Schmieren filtrierte ich ab und schüttelte die Lösung in der Kälte mit Tierkohle. Nach dem Abdestillieren des Aethers resultierte ein schmieriger, dunkler Stoff, den ich weder durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natronlauge, noch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol rein bekommen konnte. Er behielt sein schmutzig braunes Aussehen. Auch mein Bestreben, den Körper durch gut krystallisierte Salze (Platin- und Quecksilberdoppelsalz) zu kennzeichnen, missglückte. Ich erhielt nur schmierige schwarzbraune Massen, die sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen liessen, so dass ich auf die Charakteristik des reduzierten Stoffes verzichten musste.

Oxydation des p-Nitrophenyl-α-Picolylalkins.

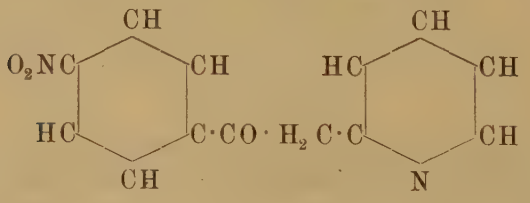
Roth [2]) hatte vergeblich versucht, sein o-Nitrophenyl-α-Picolylalkin mittelst Kaliumpermanganat zum Ketonkörper zu oxydieren; er erhielt seine Ausgangsbase unverändert zurück. Ich versuchte ebenfalls die Oxydation meiner Base, nur wendete ich nicht Kaliumpermanganat, sondern Chromsäure als Oxydationsmittel an, und es gelang mir hierbei, die im Alkin vorhandene sekundäre Alkoholgruppe in eine Carbonylgruppe überzuführen und so das p-Nitrophenyl-

---

[1]) A. 247, 51.
[2]) Inaug. Diss. Breslau 1900.

α-Picolylketon darzustellen. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

In eine beständig auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 10 g Base in 150 g Eisessig liess ich unter fortwährendem Umrühren mittelst Turbine eine Lösung von 3 g Chromsäure in 4 g Wasser und 20 g Eisessig langsam hineintropfen. Die Oxydation ging sehr glatt vor sich. Die rote Farbe der Chromsäure verschwand momentan beim Eintropfen und machte einer grünen Platz. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wurde die Flüssigkeit kurze Zeit noch auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann, wenn die Chromsäure völlig reduziert ist, [illegible] Aus der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung fielen rotbraune Klümpchen aus. Diese wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus alkoholischer, mit etwas Aether versetzter Lösung mehrmals umkrystallisiert. Ich erhielt prächtige citronengelbe Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 160° lag. Aus 10 g der Base erhielt ich 4 g dieses reinen Körpers, der wie die Analyse zeigte, das p-Nitrophenyl-α-Picolylketon darstellte.



Mol. Gew.=242.

I. 0,1963 g Substanz ergaben 0,4624 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
II. 0,1897 g „ „ 0,4502 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
III. 0,1562 g „ „ 16,05 ccm N bei 18,4°C und 754,2 mm Druck.

Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2O_3$.	Gefunden: I.	II.	III
% C. 64,5.	64,2	64,7	—
% H. 4,1.	4,3	4,3	—
% N. 11,6.	—	—	11,8.

Das Keton löst sich sehr leicht in Alkohol, in Aether und Wasser ist es unlöslich. Es bildet eine Reihe gut krystallisierter Salze.

Salzsaures Salz.

$C_{13}H_{10}N_2O_3 \cdot HCl$

Mol. Gew.=278,5.

Das salzsaure Salz wird auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Ketons als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus ganz verdünntem Alkohol krystallisiert es in kleinen Blättchen. In Wasser ist es spielend leicht löslich. Schmp. 218°.

0,1734 g Substanz lieferten 0,3575 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
% C 56,0.	56,2
% H 3,9.	3,9

Platindoppelsalz.

$(C_{13}H_{10}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Mol. Gew. = 894.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Versetzen der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung. Beim Erkalten krystallisiert es in prachtvollen langen orangefarbenen Nadeln (Prismen) aus, die bei 181° schmelzen und sich bei 187° zersetzen. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich.

Aus 0,2231 g. Substanz erhielt ich 0,0483 g Pt.

Berechnet.	Gefunden.
% Pt. 21,9.	21,6

Das Pikrat.

$C_{13}H_{10}N_2O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Mol. Gew. = 471.

Beim Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Lösung des Ketons fällt das Pikrat

langsam aus. Aus Wasser krystallisiert es in seidenglänzenden hellgelben Nadeln. Schmp. 175°.

Analyse: N-Bestimmung.

0,1722g Substanz lieferten 23,3 ccm N bei 21° C und 755,7 mm Druck.

Berechnet.	Gefunden.
% N. 15,0	15,4.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{13}H_{10}N_2O_3 \cdot HCl \,.\, HgCl_2$.

Mol. Gew. = 549,5.

Eine heisse wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit überschüssiger Sublimatlösung versetzt. Das Quecksilberdoppelsalz schied sich zuerst in Form einer starken milchigen Trübung aus. Bald vereinigten sich die fein verteilten kleinen Partikelchen zu gelben Oeltröpfchen, die sich am Boden absetzten und bei weiterem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrten. Das Salz wurde abgesaugt und aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt so das Salz in zarten sich filzartig zusammenballenden Nadeln, die einen grossen Teil der Flüssigkeit erfüllten und schon bei 77° schmolzen. In Alkohol und heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen löst es sich nur in geringer Menge.

0, 2930g Substanz gaben 0,1227g Hg S.

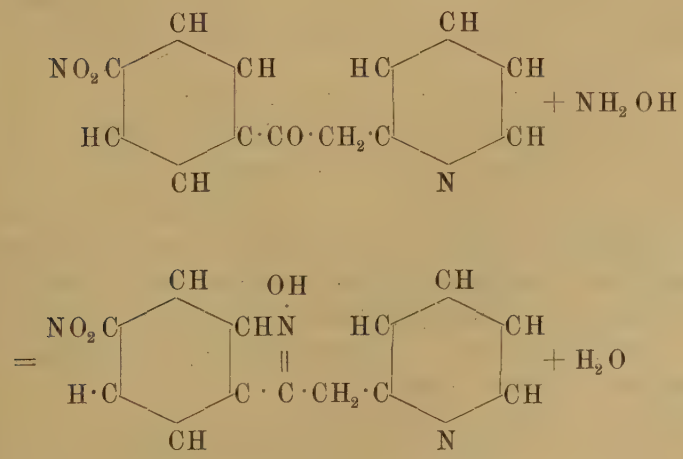
Berechnet.	Gefunden.
% Hg. 36,4.	36,0.

Darstellung des p-Nitrophenyl-α-Picolylketoxims.

Dass die Oxydation geglückt und ein neuer Körper entstanden war, konnte durch die Analyse nicht genau bestimmt werden, da die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der beiden Körper und ebenso die ihrer Salze

nur ganz wenig und innerhalb der analytischen Fehlergrenzen differieren. Jedoch die verschiedene Löslichkeit des Alkins und des Ketons in Alkohol, die ihrer salzsauren Salze in Wasser und die ganz verschieden krystallisierenden und schmelzenden Platin- und Quecksilberdoppelsalze stellten es ausser Zweifel, dass hier zwei nicht identische Körper vorlagen. Der Nachweis der Ketongruppe in dem Oxydationsprodukte gelang mir durch die Darstellung des gut krystallisierenden Oxims, welches sich in nahezu quantitativer Ausbeute bildete. Zur Darstellung des Oxims bediente ich mich des folgenden Verfahrens.

5 g des Ketons wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit Lösungen von 2,2 g salzsaures Hydroxylamin in 8 ccm Wasser und 9 g Kali in 15 ccm Wasser zersetzt und 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die heisse klare, gelbe Lösung goss ich in 10 ccm Wasser. Beim langsamen Erkalten schied sich das Oxim in kleinen glänzenden schwach gelben Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol glatt bei 152° schmolzen und vollkommen analysenrein waren. Die Bildung des Oxims vollzieht sich in der folgenden Weise.



Mol. Gew. = 257.

I. 0,1724 g Substanz lieferten 0,3823 g CO_5 und 0,0628 g H_2O

II. 0,1982 g „ „ 0,4399 g CO_2 und 0,0836 g H_2O

III. 0,1320 g „ „ 19,15 ccm N bei 20,2° C und 753,3 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$.	Gefunden. I.	II.	III.
% C. 60,7.	60,5	60,4	—
% H. 4,3	4,1	4,7	—
% N. 16,3	—	—	16,6

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerlöslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Salz.

$C_{13}H_{11}N_3O_3 \cdot HCl$.

Mol. Gew. = 293,5.

Das Oxim wurde in verdünnter alkoholischer Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten fiel das Salz in feinstrahligen, büschelförmigen Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren war es ganz rein. Es schwärzt sich bei 195° und schmilzt bei 209° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Unlöslich in Aether, schwer löslich in reinem Alkohol.

Analyse: Cl-Bestimmung.

0,1856 g Substanz ergaben 0,0892 g AgCl.

Berechnet.	Gefunden.
% Cl 12,1	11,9

Das Platindoppelsalz fiel als harziger braun er Niederschlag aus. Aus heisser Lösung schied es sich als Oel ab, das ohne Krystallbildung erstarrte.

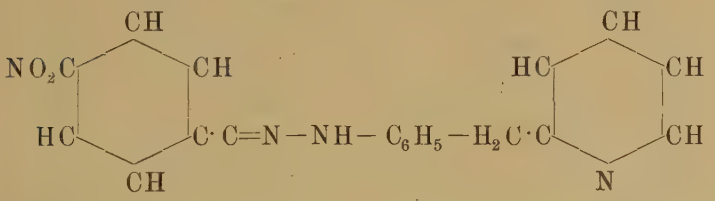
Auch das Gold- und Quecksilberdoppelsalz fielen als Oele und erstarrten nicht.

Das Phenylhydrazon des Ketons.

Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde in der Kälte mit der molekularen Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierte das Phenylhydrazon allmählich in dünnen, stark glitzernden gelben Täfelchen aus, die jedoch an der Luft sehr schnell dunkelten und zuletzt ganz schwarz wurden.

Das Phenylhydrazon ist ein sehr zersetzlicher Körper. Ebenso schnell wie es sich an der Luft verändert, ebenso wird es schon durch einen geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin stark geschwärzt. Alle meine Bemühungen es rein darzustellen waren vergeblich. Auch seine Salze waren nicht in reinem Zustande zu erhalten. Sie fielen ölig und trübe aus; selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure stellten sie syrupöse zähe Massen dar, die zu keiner Krystallisation neigten.

Nur das Pikrat vermochte ich in gut krystallisiertem Zustande darzustellen. Durch seine Analyse wurde die Formel des Phenylhydrazons als die folgende festgestellt.



Wenn es also auch selbst nicht rein dargestellt und analysiert werden konnte, so bezeugte doch die Analyse seines Pikrates klar und deutlich, dass es entstanden war. Damit war zugleich der zweite Nachweis für den Ketoncharakter des oxydierten Alkins erbracht.

Das Pikrat.

Das aus der alkoholischen Lösung des Ketons mittels Phenylhydrazin ausgefallene Phenylhydrazon saugte ich

möglichst schnell ab, wusch es mit Aether aus und löste es in Alkohol. Diese Lösung versetzte ich mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das Pikrat fiel langsam als orangefarbener flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Aether ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es scheiden sich mikroskopisch kleine seidenglänzende dunkelgelbe Nadeln aus, die sich unter dem Mikroskop zu den mannigfachsten sternförmigen Gruppirungen zusammenfügen. Die Krystalle schmelzen glatt bei 155°. In Alkohol, Aether und kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich.

Analyse für $C_{19}H_{16}N_4O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$

Mol. Gew.=561.

I. 0,1758 g Substanz ergaben 0,3425 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

II. 0,1594 g „ „ 0,3117 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

III. 0,1378 g „ „ 21,45 ccm N bei 18° C und 749,2 mm Druck.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III
% C	53,5	53,1	53,3	—
% H	3,4	3,6	3,7	—
% N	17,5	—	—	17,8

Versuch zur Darstellung des m-Nitrophenyl-α-Picolylalkins.

Schuftan[1]) hatte durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit α-Picolin nur das m-Nitro-α-Stilbazol erhalten. Ich versuchte durch Condensation beider Körper das diesem Stilbazol entsprechende Alkin zu bekommen. Jedoch trotzdem ich reichlich Wasser zusetzte und mit der Temperatur

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.

sehr herabging, trat dennoch Wasserabspaltung unter Stilbazolbildung ein. Bei 100° erhielt ich den Aldehyd zum grössten Teile unverändert zurück, der Stilbazolkörper hatte sich nur in winzigen Mengen gebildet.

Dieses Verhalten des m-Nitrobenzaldehyds, mit α-Picolin sich nicht zum Alkin condensieren zu lassen, ist ein neues Beispiel für die von Bach[1]) hervorgehobene ausgesprochene Neigung dieses Aldehydes mit Pyridinbasen nur die Aldehydcondensation einzugehen, die Aldolcondensation aber nicht.

Condensation von αγ-Lutidin mit p-Nitrobenzaldehyd.

Während das α-Picolin schon mit einer grossen Anzahl von Aldehyden condensiert worden ist, sind ähnliche Versuche bei den verschiedenen Dimetylpyridinen bisher nur selten ausgeführt worden. So ist bis jetzt beim αγ-Lutidin nur die Einwirkung von Formaldehyd (Engels[2]) und Benzaldehyd (Bacher[3]) studiert worden. Ich gebe im folgenden die Resultate an, welche ich bei der Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf αγ-Lutidin erhielt.

300g des von Erkner in den Handel gebrachten Rohlutidins wurden in einem mit 4 Kugeln versehenen Destillationskolben einer 20fachen Fraktionierung unterworfen und die Fraktionen 155—159° weiter verarbeitet. Engels und Bachér hatten zwar diese Fraktion direkt zur Condensation verwendet, jedoch ich zog es vor, um mit möglichst reinem Material zu operieren, die von Ladenburg[4]) angegebene Methode der Reinigung mittels des Quecksilberdoppelsalzes durchzuführen. Die Base wurde unter Kühlung in der

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.
[3]) Inaug.-Diss. Kiel 1889.
[4]) Ann. 247, 35.

berechneten Menge Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrierter Salzsäure und hierauf mit einer heissen gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid (2 Mol. Sublimat auf 1 Mol. Base) versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Quecksilberdoppelsalz in langen weissen (mit einem Stich ins Rosa, der sich auch nachher durch weiteres Umkrystallisieren nicht ganz herausbringen liess) seideschimmernden Nadeln aus, die das ganze Volumen der Flüssigkeit erfüllten. Das Salz wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und noch mehrmals umkrystallisiert. Es zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 130° (uncorr. nach Ladenburg 132° corr.), der sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Die Base wurde aus diesem Salze in bekannter Weise mittels Kali isoliert und getrocknet. Sie stellt eine wasserhelle klare Flüssigkeit von eigentümlich pyridinartigem Geruch dar, die constant bei $155^1/_2{}^0$ (uncorr., nach Ladenburg 157° corr.) siedet und sich in heissem Wasser schwerer löst als in kaltem.

Je 5 g dieser Base wurden mit 6 g p-Nitrobenzaldehyd und 6 g Wasser im Einschmelzrohr auf 130—135° 10 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine durch Schmieren starkbraun gefärbte harzartige Masse dar, die ich in verdünnter Salzsäure zu lösen versuchte. Bei Zusatz der Säure nahm sie sofort eine braungelbe Farbe an, ohne dass sich, wie es schien, etwas in der Salzsäure gelöst hatte. Ich schüttelte das Ganze zur Entfernung des unveränderten Aldehyds mit Aether aus. Der Aether nahm aber nur geringe Mengen harzartiger Produkte auf, der grösste Teil des ungelösten Reaktionsproduktes blieb als gelb gefärbtes Pulver zurück. Dieses filtrierte ich ab und löste es durch Kochen mit sehr viel Wasser. Bei der geringsten Abkühlung jedoch trübte sich die Flüssigkeit, gelbe kleine Nadeln schieden sich in grossen Mengen aus, und binnen wenigen Minuten war das Ganze in einen schwer beweglichen Krystallbrei verwandelt. Augenscheinlich lag hier das gewünschte Reaktionsprodukt in Gestalt seines schwer löslichen salzsauren Salzes vor. Ich filtrierte dieses ab, wusch es mehrmals mit

warmem Wasser aus und zerlegte es dann durch Kali. Es schied sich ein dunkelgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Eine Analyse ergab, dass ich bei der Condensation von $\alpha\gamma$-Lutidin und p-Nitrobenzaldehyd nicht, wie ich erwartet, das Alkin bekommen hatte, sondern dass die eine Methylgruppe des Lutidins mit dem Aldehyd unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Stilbazolkörpers in Reaktion getreten war nachfolgender Gleichung:

$$C_5H_3N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + (OHC)(NO_2)C_6H_4 =$$

$$C_5H_3N\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix} = CH.C_6H_4(NO_2) + H_2O.$$

Obgleich beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure von dieser, wie es den Anschein hatte, nichts gelöst worden war, setzte ich doch vorsichtshalber zu dem Filtrate des in Wasser unlöslichen salzsauren Stilbazols Natronlauge hinzu. Dabei schied sich sofort ein hellgelber flockiger Niederschlag ab, den ich absaugte. Ich krystallisierte ihn darauf aus verdünntem Alkohol um, trocknete ihn und bestimmte seinen Schmelzpunkt. Der Körper erwies sich zwar noch als unrein, er schmolz innerhalb mehrerer Grade; aber sein Schmelzpunkt lag über 30° höher als der des ersten Körpers. Ein zweiter bemerkenswerter Unterschied zeigte sich in dem Verhalten beider gegen Salzsäure. Der zweite Körper löste sich leicht in Salzsäure, während der erste darin unlöslich war. Diese Differenzen erwiesen klar, dass ich zwei verschiedene chemische Individuen in Händen hatte. Die Analyse musste nun Aufschluss geben, was der zweite Körper eigentlich vorstellte.

Die Reindarstellung dieser fraglichen Verbindung liess sich nun allerdings durch einfaches Umkrystallisieren nicht erreichen, da sie noch durch kleine Mengen des Stilbalzolkörpers verunreinigt war. Doch konnte ich diese Beimengung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze

ohne viele Schwierigkeiten entfernen. Ich löste den unreinen Körper in wenig ziemlich concentrierter kalter Salzsäure und filtrierte das unlösliche salzsaure Stilbazol ab. Aus dem Filtrate erhielt ich dann mit Natronlauge einen weit reineren Körper als vorher. Diese Reinigung führte ich noch zwei-Mal durch. Ich krystallisierte schliesslich den neuen Körper aus verdünntem Alkohol um und erhielt ihn daraus in tafligen gelben Gebilden. Eine Analyse stimmte genau auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_3$, d. h. auf das Alkin.

Es ist mir demnach gelungen, durch Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf αγ-Lutidin zu gleicher Zeit und bei derselben Temperatur zwei Basen zu erhalten und zu isolieren. Bei der angegebenen Temperatur (130—135°) enstand allerdings das Alkin in vorwiegendem Masse. Die Ausbeute an Alkin betrug 25% der theoretischen Ausbeute, die an Stilbazol nur 10%.

Erniedrigte ich die Reaktionstemperatur (115—120°), so herrschte das Alkin bedeutend vor, während ich den Stilbazolkörper nur noch in ganz minimalen Mengen erhielt. Ich glaubte zuerst, das Alkin sei nur eine intermediäre Bildung, aus der sich dann bei höherer Temperatur das Stilbazol bilde. Deshalb hegte ich die Hoffnung, die Ausbeute an letzterem bei Steigerung der Temperatur bedeutend vergrössern zu können. Dem war jedoch nicht so. Denn als ich die Condensation bei 160° eintreten liess, erhielt ich wohl nur noch wenig Alkin, aber der Ertrag an Stilbazol war nicht grösser. Als ich dann die Temperatur noch weiter steigerte (180°) und noch unter Zusatz von Chlorzink arbeitete, erhielt ich als Condensationsprodukt eine schwarze harzige Masse, die sehr viel Schmieren und wenig von dem unter Wasseraustritt entstandenen Produkte enthielt.

Wie die Analyse in beiden Fällen anzeigte, war nur die eine Methylgruppe des Lutidins mit dem Aldehyd in Reaktion getreten. Welche von beiden Methylgruppen unverändert geblieben, war mir bei der geringen Menge von Material, dass ich besass, nicht möglich festzustellen. Ganz abgesehen davon wäre es aber auch mit mancherlei Schwierigkeiten ver-

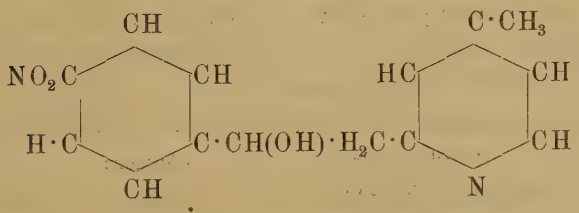
knüpft gewesen, die Constitution der Verbindungen z. B. durch die Oxydation der Basen zu einer Methyl-Pyridinmonocarbonsäure klar zu legen. Denn es war von vornherein sehr zweifelhaft, ob durch vorsichtige Oxydation eine Abspaltung des Benzolkernes von dem Pyridinkern gelingen würde, und es war wenig wahrscheinlich, dass die freie Methylgruppe aus der Oyxdation ganz unversehrt hervorgehen sollte, wie ja auch Bachér[1]) vergeblich sich bemüht hat, durch vorsichtige Oxydation des αγ-Lutidius eine Methyl-Pyridinmonocarbonsäure zu erhalten.

So bleibt denn die Frage offen, ob ich z. B. ein α-Methyl-p-Nitro-γ-Stilbazol oder ein γ-Methyl-p-Nitro-α-Stilbazol erhalten habe. Wahrscheinlich ist das letztere, da ja bei Pyridinbasen die α-Stellung zu Condensationen bevorzugt wird.

---

p-Nitrophenyl-αγ-Lutidylalkin

Der Base kommt wahrscheinlich folgende Constitution zu:



Mol. Gew. = 258.

Wie ich sie in reinem Zustande erhielt, habe ich oben schon beschrieben. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Tafeln, die zwischen 168—169° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, in Wasser selbst, auch in kochendem, ist sie un-

---

[1]) Inaug. Diss. Kiel 1889.

löslich. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich schwer, in Benzol und Aceton nur in der Wärme.

0,1273 g Substanz lieferten 0,3028 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,1304 g „ „ 12,35 ccm N bei 17° C und 752,3 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}\ H_{14}\ N_2\ O_3$	
% C 65, 1	64,9
% H 5, 4	5,6
% N 10, 85	10,9

Salzsaures Salz.

$C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$

Mol. Gew. = 294,5.

Infolge seiner grossen Löslichkeit in Wasser ist das salzsaure Salz schwer krystallisiert zu erhalten. Nach starkem Einengen der salzsauren Lösung des Alkins und nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure bildeten sich gelbe farnkrautartigverästelte Kryställchen, die bei 242° schmelzen. In Aether wenig, in Alkohol dagegeu leicht löslich. Bei der Analyse ergaben

0,1452 g Substanz 0,3021 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}\ H_{15}\ N_2\ O_3\ Cl$	
% C 57, 0	56,8.
% H 5, 1	4,9.

Das Pikrat.

$C_{14}H_{14}N_2O_3C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Mol. Gew. = 505.

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit einer aetherischen Lösung von Pikrinsäure scheidet sich das Pikrat sofort als undeutlich krystallisierter Niederschlag

aus. Es lässt sich aus viel kochendem Wasser umkrystallisieren. Die heisse Lösung setzt beim Erkalten sehr schöne goldglänzende Krystallflitterchen ab, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schmilzt das Salz schon weit unter 100° in seinem Krystallwasser. Es wurde mehrere Stunden im Trockenschranken bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und die Gewichtsabnahme festgestellt.

0,3685 g Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0,0136 g H_2O. In der Substanz sind demnach 3,7% H_2O als Krystallwasser enthalten, also 1 Mol. H_2O (3,6%).

Das bei 120° mehrere Stunden getrocknete wasserfreie Salz war im Gegensatz zum wasserhaltigen nur schwach gelb gefärbt und schmolz bei 171°.

Analyse: N-Bestimmung des wasserfreien Salzes.

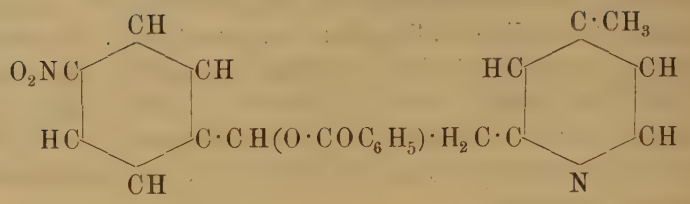
Mol. Gew. = 487.

0,1776 g. Substanz ergaben 22,4 ccm N bei 17°C und 749,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden.
C_{20} H_{17} N_5 O_{10}	
% N 14, 4.	14,5.

Das Platindoppelsalz fiel als amorpher brauner Niederschlag aus. Das Quecksilberdoppelsalz schied sich aus der heissen Lösung der beiden Komponenten als ölförmiger Körper ab, der trotz längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrte, sondern ölig und sirupös blieb. Ferrocyankalium fällte ausder salzsauren Lösung der Base einen gelben flockigen Niederschlag, Kaliumbichromat einen roten.

Das Benzoat des Alkins.



Mol. Gew. = 362.

Zur Darstellung des Benzoëesters löste ich das Alkin in stark verdünnter Salzsäure und erwärmte diese Lösung mit Benzoësäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Aus der wässerigen Lösung wurde durch Schütteln mit Aether die überschüssige Benzoësäure entfernt, und der Ester mit Natronlauge gefällt. Er stellt einen weissen Körper dar, welcher aus Alkohol in kleinen Schüppchen krystallisiert. Bei 178° beginnt er sich schwach zu bräunen und bei 214°, wo er schon ganz schwarz geworden ist, schmilzt er unter Zersetzung und Gasentwickelung. In Aether, Benzol und Wasser ist er unlöslich, in Chloroform löst er sich leicht. Bei der Verbrennung lieferten

0,1474g Substanz 0,3753g CO_2 und 0,0698g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}\ H_{18}\ N_2\ O_4$.	
% C 69,6.	69,4
% H 5,0	5,3

Das Platindoppelsalz.

$(C_{21}H_{18}N_2O_4 . HCl)_2 . PtCl_4$

Mol. Gew. = 1134.

Der Benzoëester löste sich leicht in Salzsäure. Diese salzsaure Lösung wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Ich erhielt ein schwerlösliches Platindoppelsalz, das aus

heissem Wasser in mikrokrystallinischen Nadeln hervorspriesst. Es schmilzt bei 219° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

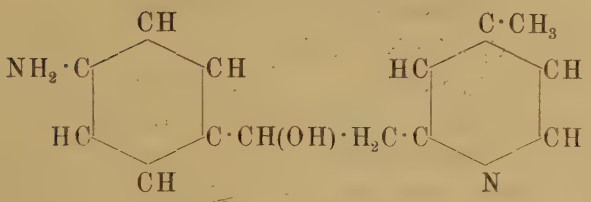
Analyse: Pt-Bestimmung.

0·2055 g Pt-Salz ergaben 0,0353 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden.
$(C_{21}H_{18}N_2O_4 . HCl)_2\ PtCl_4$	
% Pt. 17,2	17,2

---

p-Amidophenyl-$\alpha\gamma$-Lutidylalkin.



Mol. Gew. = 228.

10 g des Alkins wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, 40 g Zinn hinzugefügt und dann allmählich in kleinen Portionen mit concentrierter Salzsäure versetzt. Nachdem die erste stürmische Entwickelung vorüber war, wurde der Kolben auf dem Wasserbade noch mehrere Stunden zur Beendigung der Reaktion erwärmt, bis alles Zinn gelöst war. Ich verdünnte das Ganze mit ziemlich viel Wasser und machte es mit Natronlauge stark alkalisch. Die Amidobase und das Zinnhydroxyd fielen aus. Der grösste Teil der Zinnsäure jedoch löste sich in überschüssigem Alkali. Den Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn gut mit Wasser aus und extrahierte ihn am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol. Nur die Base ging in Lösung, das Hydroxyd blieb als weisser Niederschlag zurück. Die Lösung wurde ab-

filtriert und stark mit Wasser versetzt. Es fiel ein dunkelgelber flockiger Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute an dieser reinen Base war eine mässige. Ich erhielt aus 10 g Nitroalkin nur 2 g der reinen Amidobase. Sie schmilzt bei 130°; in Alkohol, Chloroform und Aether löste sie sich leicht, in Wasser ist sie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die oben der Base gegebene Formel wurde durch folgende Analysen für richtig befunden:

0,1359 g Substanz ergaben 0,3657 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.
0,1257 g „ „ 12,75 ccm N bei 18°C und 744,2 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{14} H_{16} N_2 O.	
% C. 73,7.	73,4
% H. 7,0.	7,3
% N. 11,4.	11,5

Salzsaures Salz.

Die Amidobase löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, besonders beim Erwärmen. Das beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende salzsaure Salz bildet einen zähflüssigen braungelben Syrup, der selbst durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure nicht zum Erstarren, bezw. zur Krystallisation gelangte.

Platindoppelsalz.

$$(C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$$

Mol. Gew. = 850.

Die salzsaure Lösung der Base gab auf Zusatz von Platinchlorid einen orangeroten krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine sternförmige Gebilde er-

kennen liess. Mit Alkohol und Aether ausgewaschen, war das Salz analysenrein. Es ist unlöslich in Wasser; es löst sich dagegen in ziemlich viel concentrierter Salzsäure, aus der es jedoch sehr schwer wieder ausfällt. Bei 222° findet Zersetzung unter Gasentwickelung statt.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1950g Substanz ergaben 0,0444g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2 PtCl_4$.	
% Pt. 22,9.	22,75.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$

Mol. Gew.-771.

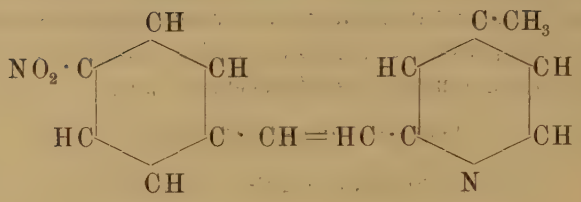
Dieses scheidet sich sofort auf Zusatz einer gesättigten Sublimatlösung zur Lösung des salzsauren Salzes als hellorangefarbener voluminöser Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus ausserordentlich zarten Nädelchen zusammengesetzt erchien. In heissem salzsäurehaltigem Wasser ist derselbe löslich. Beim Erkalten dieser Lösung erhielt ich es in zarten spinngewebeartigverbundenen Nädelchen, die bei 236° schmelzen, nachdem sie sich vorher schon stark geschwärzt haben.

Das Doppelsalz muss gemäss der Analyse die obige Formel besitzen.

0,2463g Substanz lieferten 0,1472g HgS.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$	
% Hg 51,9	51,5.

p-Nitro-Methylstilbazol.



Mol. Gew. = 240.

Die Base stellt eine in kleinen, schwachgelben glänzenden Blättchen krystallisierenden Körper dar, der bei 134° schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Aus dem Rohprodukt kann sie, wie schon erwähnt, mit Hülfe des salzsauren Salzes isoliert und nach dem Zerlegen desselben mit Alkali durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden.

Aus 0,1226 g Substanz erhielt ich bei der Verbrennung 0,3138 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,1378 g Substanz 14,4 ccm N bei 17° C und 753,8 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}N_2O_2$.	
% C. 70,0.	69,8
% H. 5,0.	5,3
% N. 11,7.	12,1

Salzsaures Salz.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

Mol. Gew. = 276,5.

Dasselbe ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser. Fügt man zu der Base sehr stark verdünnte

Salzsäure und kocht, so löst sich das entstandene salzsaure Salz auf. Bei der geringsten Abkühlung fällt es aber in kleinen gelben Nadeln aus, die glatt bei 234—235° schmelzen.

0,1647 g Substanz ergaben 0,3666 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}N_2O_2HCl$.	
% C. 60,8.	60,7.
% H. 4,3.	4,7.

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2\ PtCl_4$.

Mol. Gew. = 890.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der ganz verdünnten heissen Lösung des salzsauren Salzes entstand eine flockenartige Fällung eines gelben Körpers, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus ganz feinen Nädelchen bestand. Nach dem Waschen mit Alkohol uud Aether war das Salz analysenrein. Es ist in Wasser und Salzsäure unlöslich und schmilzt bei 237° unter Zersetzung.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1458 g Substanz lieferten 0,0318 g Pt.

Berechnet für	Gefunden.
$(C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 21,9	21,8

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

Mol. Gew. = 547,5.

Eine ganz verdünnte heisse Lösung des salzsauren Salzes versetzte ich mit einer gesättigten Quecksilberchloridlösung.

Das Doppelsalz krystallisierte beim Abkühlen in kleinen weissen Nadeln aus. In kaltem Wasser, sowie in Alkohol löst es sich wenig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 187°.

Bei der Verbrennung ergaben

0,1520g Substanz 0,1717g CO_2 und 0,0314g H^2O

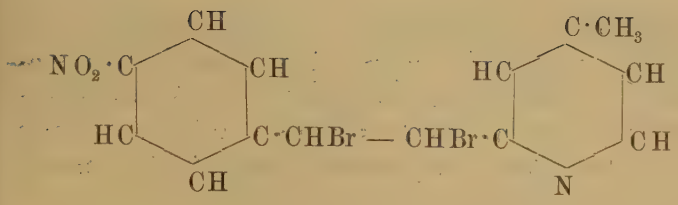
	Berechnet für	Gefunden.
$C_{14}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$		
% C	30,7	30,8
% H	2,4	2,3

Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base fiel ein ölförmiger Körper aus.

Einwirkung von Brom auf p-Nitro-Methylstilbazol.

Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so musste sie 2 Atome Bromaddieren können, wobei die ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergeht.

Zu diesem Zwecke wurde 1g der Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der molekularen Menge Brom, das ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, nach und nach versetzt. Hierbei trat nach dem geringsten Zusatz von Brom momentan die Bildung eines gelben käsigen Niederschlages auf, sodass nach weiterem Zusatz von Halogen die ganze Flüssigkeit in eine feste gallertartige Masse verwandelt schien. Jedoch nach wenigen Minuten schied sich der scheinbar amorphe Niederschlag in Form kleiner hellgelber Kryställchen ab. Ich verjagte denSchwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom auf dem Wasserbade und krystallisierte das gebromte Produkt aus heissem Alkohol um. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung lag bei 181°. Die Analyse stimmte auf die Formel des Dibromids, das sich in quantitativer Ausbeute gebildet hatte.



Mol. Gew. = 400.

0,1525 g Substanz ergaben bei der Brombestimmung nach Carius 0,1421 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden.
$C_{14}H_{12}N_2O_2Br_2$	
% Br 40,0	39,65

p-Amido-Methylstilbazol.

Die Reduktion der Nitrogruppe im Stilbazolkörper zur Amidogruppe versuchte ich zuerst nach der Zininschen[1]) Methode mittels alkoholischem Schwefelammonium auszuführen.

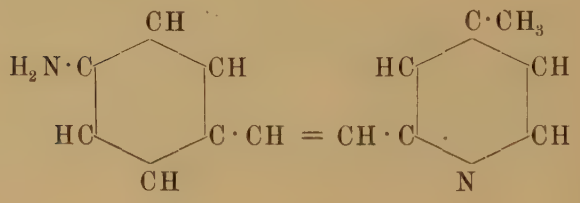
Ich löste die Base in Alkohol, versetzte mit einer ziemlichen Menge von Ammoniak und leitete in der Wärme Schwefelwasserstoff ein. Obgleich ich das Gas mehrere Stunden zuführte, trat doch keine merkliche Reduktion ein; ich erhielt den Nitrokörper zum grössten Teile unverändert zurück.

Ich führte daher die Reduktion wieder in der früher angegebenen Weise aus und reduzierte 5 g der Nitrobase mit Eisen und Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung fällte ich dann durch Natronlauge die Base und das Eisen als Hydroxyd aus. Dem Gemisch beider entzog ich die Base durch Extrahieren mit Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Aus der alkoholischen Lösung fiel sie beim Stehen

[1]) Bull. scient 10. 18.

als hellgelber, jedoch schlecht krystallisierter Körper aus. Sie wurde noch durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. In reinem Zustande stellt sie ein krystallinisches gelbes Pulver dar, das bei 119° schmilzt und sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (in letzterem etwas schwer) löst.

Die Analyse bestätigte die Formel:



Mol. Gew. = 210.

Es ergaben 0,1485 g Substanz 0,4434 g CO_2 und 0,0909 g H_2O
0,1236 g Substanz lieferten 14,85 ccm N bei 18° C und 750,6 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2$.		
% C	80,0.	79,6
% H	6,7.	6,8
% N	13,3.	13,5

Salzsaures Salz

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$.

Mol. Gew. = 246,5.

Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen der Base in Salzsäure. Es unterscheidet sich von dem salzsauren Salz des p-Nitro-Methylstilbazols durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser. Die eingeengte wässerige Lösung wurde mit Al-

kohol aufgenommen und mit etwas Aether versetzt. Dann fällt das Salz in weissen Blättchen aus, die sich bei 208° zersetzen unter Gasentwickelung. In Alkohol ist es leicht löslich.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$.	Gefunden
% C. 68,1	67,7
% H. 6,1	6,0

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Mol. Gew. = 830.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als krystallinischer rötlich gelber Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Er wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. In Alkohol und Salzsäure ist das Salz sehr schwer löslich. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erwies es sich als sehr beständigen Körper, indem es bei 280° zwar etwas gebräunt, aber noch nicht geschmolzen war.

Analyse: Platinbestimmung.

In 0,1854g Substanz waren 0,0435g Pt enthalten.

Berechnet für $(C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot Pt.Cl_4$	Gefunden
% Pt. 23,5.	23,45.

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

Mol. Gew. = 517,5.

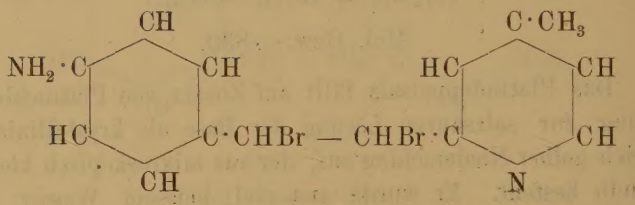
Das Doppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base beim Eingiessen eines Ueberschusses von concentrierter wässeriger Sublimatlösung als dichter schwerer Niederschlag

aus. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man es in gelben seidenglänzenden Nadeln, die bei 176° sich zersetzen. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

0,1506 g Substanz ergaben 0,1784 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$	
% C. 32,5	32,3
% H. 2,9	3,3

Das Dibromid.



Mol. Gew. = 370.

Die Base wurde in sehr viel Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom in demselben Lösungsmittel langsam hinzugefügt. Es fiel ein weisser flockiger Niederschlag aus. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Bromid aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich kleine, weisse Kryställchen ab, die sich zu warzenartigen Gebilden vereinten. Die Ausbeute ist eine quantitative. Das Bromid zersetzte sich schon bei 157°.

Die Brombestimmung wurde nach Carius durch 6 stündiges Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure auf 230° im zugeschmolzenen Rohre bei Gegenwart von festem Silbernitrat ausgeführt. Sie bestätigte die obige Formel des Dibromids.

0,1606 g Substanz ergaben 0,1623 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{14}N_2Br_2$.	
% Br. 43,2.	43,0.

Lebenslauf.

Ich, Reinhold Knick, evangelischer Konfession, Sohn des verstorbenen Magistrats-Diätars Theodor Knick, wurde am 14. September 1880 zu Breslau geboren. Ich besuchte zuerst die Volksschule bis Ostern 1889, darauf das Realgymnasium zum heiligen Geist in Breslau, welches ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der hiesigen Universität Philosophie und Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, zu studieren. Das Verbandsexamen bestand ich am 22. Juni 1900, das Examen rigorosum am 20. Juni 1902.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Bobertag, Bohn, Bruck, Cohn, Ebbinghaus, Frech, Freudenthal, Herz, Heydweiller, Hintze, Koch, Kükenthal, Ladenburg, London, Meyer, Pfeiffer, Rosanes, Scholtz, Semrau, Stern, Storch, Sturm, Wolf, Zimmern.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Wenn auch zugegeben werden muss, dass die Hypothese von der wechselnden Valenz zur Erklärung von Molekularverbindungen wesentliche Dienste leistet, so ist doch nicht zu verkennen, dass hierdurch die Bedeutung der Valenzlehre für das System der Chemie grossen Abbruch erleidet.
2. Eine befriedigende Erklärung der katalytischen Erscheinungen ist bisher noch nicht gegeben worden.
3. Feuerblende und Xanthokon sind nicht isomorph.
4. Die vom Neovitalismus erstrebte Scheidung der anorganischen und organischen Natur ist als dem Prinzip der modernen Naturwissenschaft widersprechend zurückzuweisen.
5. In der darwinistischen Entwickelungstheorie ist auf teleologischer Grundlage eine Vorstellungsweise gegeben, durch die uns die Entstehung zweckmässiger Bildungen ohne die Einwirkung einer die Dinge von aussen nach Absichten gestaltenden Intelligenz denkbar wird.